



УДК 549.02:552.6+[543.429.3+548.75](470.55)

МИНЕРАЛЬНОЕ ВЕЩЕСТВО МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК: ИК-ПОГЛОЩЕНИЕ, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ^{57}Fe



В. П. Лютоев¹, С. С. Потапов², С. И. Исаенко¹, А. Ю. Лысюк¹, Ю. С. Симакова¹, М. Ф. Самоitolkova¹

¹ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; vlutoev@geo.komisc.ru

²ИМин УрО РАН, Миасс; spot@ilmenny.ac.ru

Сделан краткий обзор результатов исследований метеорита Челябинск и на собственном материале представлены оригинальные результаты изучения с применением рентгенфлуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии. Полученные методами спектроскопии характеристики отражают специфику главных минеральных компонентов метеорита. Оливин в осколках метеорита довольно однородный и существенно форстеритовый со средним составом $\text{Fo}_{70}\text{Fa}_{30}$. Вторая по значимости минеральная фаза представлена ортопироксеном $\text{En}_{70-80}\text{Fs}_{30-20}$ и мелкими выделениями клинопироксена $\text{En}_{46}\text{Fs}_{34}\text{Wo}_{20}$, образующим вместе с полевым шпатом связующий межзерновой компонент. В зонах плавления относительное содержание силикатных форм железа уменьшается за счет появления новообразованного магнетита. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии, от 70 до 90 % железа локализовано в структуре силикатного вещества — оливине и пироксене в соотношении 2.5:1. Остальная часть железа преимущественно сульфидная и относится к собственной железистой фазе — троилиту. Металлические формы железа составляют в метеорите небольшую долю, не выявляемую в валовых пробах вещества методом мёссбауэровской спектроскопии.

Ключевые слова: метеорит Челябинск, инфракрасная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, оливин, пироксен, троилит.

MINERAL SUBSTANCE OF THE METEORITE CHELYABINSK: INFRARED ABSORPTION, RAMAN AND ^{57}Fe MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

V. P. Lutoev, S. S. Potapov, S. I. Isaenko,
A. Yu. Lysyuk, Yu. S. Simakova, M. F. Samotolkova

The brief review of researches of the meteorite Chelyabinsk is made, and our original results based on application of X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, infrared, Raman and Mössbauer spectroscopy are presented. Spectroscopic characteristics of the meteoritic substance reflect specificity of its main mineral components. Olivine of the meteorite is quite homogeneous and significantly forsteritic, $\text{Fo}_{70}\text{Fa}_{30}$ in average composition. The secondary mineral phase is represented by orthopyroxene $\text{En}_{70-80}\text{Fs}_{30-20}$ and by a small amount of clinopyroxene $\text{En}_{46}\text{Fs}_{34}\text{Wo}_{20}$, which forms a binding intergrain component together with feldspar. In melting zones, the relative content of silicate forms of iron decreases as a result of the appearance of newly formed magnetite. According to Mössbauer spectroscopy, 70 to 90 % of iron locates in the structure of silicate substance — olivine and pyroxene — in the ratio 2.5:1. The other part of iron is mainly sulphidic and belongs to the troilite phase. In the meteorite, metal iron forms constitute its small part and can not be detected by Mössbauer spectroscopy in the bulk sample.

Keywords: meteorite Chelyabinsk, infrared spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, olivine, pyroxene, troilite

Утром 15 февраля 2013 г. в окрестностях г. Челябинска на высоте 15—25 км взорвалось метеорное тело. По расчетам НАСА [19], метеороид диаметром около 17 м и массой порядка 10 тыс. т вошёл в атмосферу Земли на скорости около 18 км/с. Судя по про-

должительности атмосферного полёта, вход произошёл под очень острым углом. Спустя 33 с после входа в атмосферу небесное тело разрушилось. Над территорией Уральского и Приволжского федеральных округов прошёл метеоритный дождь. Массовые

выпадения осколков метеорита отмечены в Коркинском, Еманжелинском, Еткульском районах Челябинской области. Все найденные осколки несут следы оплавления в виде черной корочки, окаймляющей серую зернистую массу.



Осколки метеорита активно изучаются в ГЕОХИ РАН, ИГМ СО РАН, ИМин УрО РАН и других научных организациях, результаты оперативно выкладываются на интернет-сайты учреждений. Некоторые предварительные результаты изучения осколков метеорита были опубликованы в статье С. В. Колисниченко [2]. Согласно данным ГЕОХИ РАН, челябинский метеорит относится к обыкновенным гиперстен-оливиновым хондритам редкого класса LL5 (S4, W0) [5]. Хондриты этого класса составляют лишь 2 % от всего числа зарегистрированных болидов и метеоритов по всей планете. Абсолютный возраст метеорита 4.5 млрд лет. Усредненный минеральный состав обломков массой 150 г из р-на п. Депутатский, полученный в ИМин УрО РАН методом количественного рентгенофазного анализа (метод Ритвельда, программный пакет SIROQUANT), включает (мас. %): рентгеноаморфную фазу (35), форстерит железистый (37), гиперстен (11), клиногиперстен (2), альбит (8), троилит (4), железо никелистое — камасит (3), хромит (1) [3]. Обнаружены также следы ильменита и хлорапатита. При атмосферном плавлении обломков метеорита образовались стекла силикатного состава, соответствующие составу исходного хондрита, и расплавы сульфидно-металлического состава по троилиту и никелистому железу. Во внешней гомогенной корке стекла распространены скелетные микрокристаллы хроммагнетита, свидетельствующие об окислении железа, и поры с новообразованными силикатными, оксидными и сульфидными минералами и каплями силикатного стекла сложного состава.

Аналогичные результаты получены в ИГМ СО РАН на сканирующем микроскопе и хромато-масс-спектро-

метре [4]. Центральная часть фрагментов метеорита представлена крупными (до 1—2 мм) зёрнами оливина, ортопироксена, иногда хромита и клинопироксена, а также крупными обособлениями троилита, камасита и тенита. Интерстиции между ними заполнены мелкозернистым агрегатом, содержащим Mg—Fe-силикаты, хромит, плагиоклаз, хлорапатит и мерриллит, стекло и металлсульфидные глобулы. В зонах плавления обнаружены новообразования магнетита и хроммагнетита, хизлевудита, пентландита, годлевскита, аваруита, интерметаллида Os—Ir—Pt, хиббингита, вюститита и фаялита.

Осколки метеорита были изучены нами методами инфракрасной и мёсбауэровской спектроскопии, для общей характеристики вещества применялись рентгенодифракционный и рентгенофлюоресцентный анализы. Микрозондовые определения некоторых минеральных фаз выполнялись методом спектроскопии комбинационного рассеяния света — рамановской спектроскопии. Исследования проводились на оборудовании ИГ Коми НЦ УрО РАН. Метеоритное вещество было собрано С. С. Потаповым 24 февраля 2013 г. в двух точках Еткульского района Челябинской области. Первая точка сбора находится в поле к северу от поселка Зауральский, справа от дороги, ведущей в поселок Депутатский (пробы 3-1—3-15). Вторая точка расположена на территории Березняковского золоторудного месторождения в районе рудного склада № 5 (пробы Б-1—Б-10). Поскольку с момента выпадения метеоритного дождя до времени сбора обломков метеорита не было снегопадов, надежным поисковым признаком было наличие изометричных отверстий в снегу. При раскапывании этого места обнаруживалась «сосулька»,

или столбик фирна — спекшегося снега, на конце которого был запрессован черный кусочек метеоритного вещества. Глубина снежного покрова достигала 50 см. Обломки метеоритов (рис. 1) в зависимости от их размера обнаруживались в снегу на глубине 4—10 см, т. е. они не достигали поверхности земли.

Рентгенофлюоресцентный химический анализ (РФА) вещества метеорита был выполнен с помощью анализатора Horiba MESA 500, результаты анализа представлены в табл. 1. Как и следовало ожидать, основными компонентами метеорита являются Si, Fe и Mg. Элементное содержание железа в осколках по данным сборных проб составляет около 20 %, что характерно для LL-хондритов. Содержание элементов Al, Ca и S на порядок ниже, еще ниже концентрации P, Mn, Ni, Cr, Ti и K. Материал тела метеорита и его корочка плавления по основным компонентам значимо не различаются, плавление и закалка происходили *in situ* без привноса или выноса вещества. В зонах плавления фиксируется повышение содержания серы и понижение содержания кальция. Все кусочки метеорита, независимо от места находки, имеют практически одинаковый состав. Существенное отличие по усредняющим сборным пробам проявилось только в отношении серы, что связано с неравномерностью распространения в осколках метеорита основного сульфида — троилита. В значительно более мелких осколках серии «3» содержание сульфида вдвое выше, чем в относительно крупных образцах серии «Б».

Рентгеновская дифракция. Фазовый состав осколков метеорита был определен при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-6000, использовалось излучение CuK α (40 кВ, 30 МА);

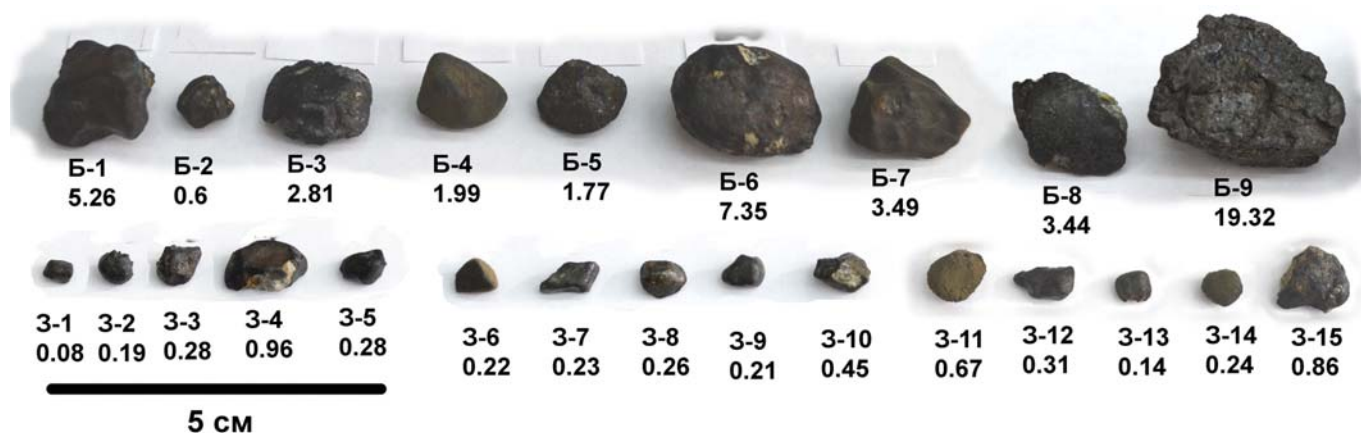


Рис. 1. Осколки метеорита Челябинск. Под номером осколка дана его масса в граммах



дифрактограммы были записаны в области сканирования 2θ 2–66°. Во всех проанализированных образцах (Б-4, Б-7, Б-8, 3-3, 3-10, 3-15) основной фазой является оливин. На рентгенограммах было идентифицировано 9–11 рефлексов минерала (табл. 2), на основе которых в ромбической системе $Rbnm$ были рассчитаны параметры элементарной ячейки минерала, оказавшиеся близкими к оливину преимущественно форстеритового (Fo) состава (табл. 3). Объем элементарной ячейки изменяется от 293 до 297 \AA^3 , возрастание его связано с наличием в решетке оливина ионов железа, т. е. с увеличением доли фаялитового минала (Fa). Если считать, что оливин в основном имеет Mg-Fe-состав, то определить вклад миналов можно с помощью хорошо известного уравнения связи величины межплоскостного расстояния рефлекса (130) с содержанием в оливине форстеритового минала [10] (табл. 3). В среднем оливин может относиться к $\text{Fo}_{74}\text{Fa}_{26}$ разновидности. При этом отличающийся большей вариацией железистости оливин из осколков метеорита серии «Б» в среднем характеризуется немного повышенным содержанием фаялитового минала ($\text{Fo}_{71}\text{Fa}_{29}$) по сравнению с оливином из осколков серии «З» ($\text{Fo}_{76}\text{Fa}_{24}$).

Второй по значимости кристаллической фазой в осколках метеорита Челябинск является ортопироксен, аналогичный энстатиту-бронзиту [2–4]. К сожалению, нам не удалось выделить достаточного для расчетов элементарной ячейки числа рефлексов данной фазы. На рентгенограммах присутствовали также дополнительные слабоинтенсивные одиночные рефлексы, связанные, возможно, с сульфидными фазами.

Инфракрасное поглощение осколков метеорита было изучено с помощью Фурье-спектрометра ИнфраЛюм ФТ-02 в диапазоне $400\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовились в виде таблеток КВг с навеской препарата (1–2):1000. Из каждого проанализированного образца (Б-4, Б-7, Б-8 и 3-15; рис. 2) отбирались внутренняя часть (тело) и корочка. На спектрограммах были зарегистрированные полосы поглощения, относящиеся к валентным ($700\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) и деформационным ($400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$) модам колебаний SiO_4 -группировок в составе силикатов. У большинства образцов в области валентных колебаний SiO_4 доминирует рас-

Таблица 1

Химический анализ осколков метеорита Челябинск, вес. %

№ п/п	Si	Ti	Al	Cr	Fe	Ni	Mn	Mg	Ca	K	P	S	Σ
3-3 тело	19.18	0.06	1.54	0.35	18.03	0.19	0.26	15.30	1.24	0.08	0.19	1.42	57.83
3-10 тело	18.24	0.07	1.75	0.35	20.35	0.27	0.26	14.27	1.14	0.08	0.20	1.37	58.36
3-10 корка	18.65	0.07	1.65	0.42	19.41	0.35	0.22	14.15	1.01	0.11	0.04	2.70	58.78
3-13 тело	19.93	0.09	1.67	0.60	16.85	0.15	0.23	15.31	1.04	0.08	0.18	1.20	57.32
3-15 тело	18.69	0.07	1.28	0.44	20.03	0.24	0.26	14.22	1.29	0.07	0.10	1.81	58.49
3-15 корка	20.65	0.08	1.91	0.47	14.09	0.35	0.21	16.12	1.16	0.10	0.17	1.59	56.91
3-сборная	18.31	0.06	1.59	0.38	20.12	0.30	0.25	13.92	1.10	0.10	0.18	2.48	58.80
Б-4 тело	19.67	0.08	1.68	0.38	18.65	0.17	0.28	14.12	1.64	0.09	0.06	0.80	57.62
Б-4 корка	15.19	0.06	2.31	0.27	24.60	0.65	0.26	13.41	0.95	0.08	0.04	2.81	60.63
Б-7 тело	18.44	0.06	1.77	0.30	21.14	0.24	0.28	13.16	1.56	0.09	0.23	1.19	58.45
Б-8 тело	19.27	0.07	1.88	0.39	17.59	0.29	0.28	15.21	1.32	0.10	0.14	1.10	57.63
Б-8 корка	16.98	0.08	1.78	0.43	22.28	0.66	0.26	14.13	1.11	0.10	0.04	1.34	59.21
Б-сборная	18.64	0.07	1.98	0.38	19.71	0.23	0.31	13.97	1.32	0.09	0.21	1.20	58.10
Средневзвешенные значения													
Тело	18.99	0.07	1.74	0.36	19.27	0.24	0.28	14.22	1.44	0.09	0.15	1.15	58.00
Корка	17.03	0.08	1.94	0.39	21.73	0.60	0.25	14.17	1.06	0.10	0.06	1.90	59.30

Таблица 2

Набор межплоскостных расстояний (E) оливина в образцах метеорита

hkl	Б-4	Б-7	Б-8	3-3	3-10	3-15
021	3.912	3.926	3.888	3.905	3.902	3.900
111	3.508	3.525	3.505	3.505	3.500	3.508
130	2.778	2.788	2.785	2.780	2.780	2.782
131	2.520	2.528	2.524	2.520	2.524	2.524
112	2.465	2.472	2.470	2.463	2.467	2.469
122	2.280	Н. о.	2.275	Н. о.	2.272	2.275
140	2.263	2.265	2.252	2.263	Н. о.	2.255
222	1.753	1.758	1.753	1.756	1.753	1.756
133	Н. о.	Н. о.	1.616	Н. о.	1.621	1.621
004	1.504	1.501	Н. о.	1.495	1.503	1.503
062	1.490	1.491	1.488	1.488	1.489	1.486

Н. о. — не определено

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки оливина (E) и расчетное значение фаялитового минала

Образец	a	b	c	V, \AA^3	Fa, %
Б-4	4.750(6)	10.286(8)	6.019(5)	294.1(3)	20(2)
Б-7	4.777(12)	10.31(2)	6.030(13)	297.0(7)	35(2)
Б-8	4.787(14)	10.24(2)	5.976(13)	293.1(7)	31(2)
3-3	4.761(6)	10.283(9)	5.994(7)	293.5(3)	23(2)
3-10	4.751(6)	10.29(1)	6.002(6)	293.1(3)	23(2)
3-15	4.770(6)	10.257(8)	6.005(5)	293.8(3)	26(2)

Примечание. В скобках дана погрешность по односигмовому интервалу.

щепленная полоса $\nu_1\text{--}\nu_4$ с максимумами вблизи $980, 946, 886, 838 \text{ см}^{-1}$, соответствующая оливину (табл. 4). В низкочастотном диапазоне этому минералу отвечают полосы $\nu_5\text{--}\nu_7$ с максимумами в области $595, 490\text{--}530$ и 410 см^{-1} .

Дополнительные полосы поглощения связаны с присутствием в составе образцов ортопироксена, о чем свидетельствует наличие в спектрах интенсивной полосы в области 1065 см^{-1} и трех низкоинтенсивных линий $725, 685$ и 640 см^{-1} . Такие же полосы регистрируются в спектре чистого энстатита-бронзита (рис. 2). Наиболее интенсивные полосы пироксена характерны для ядерной части образца Б-8. В области 1400 см^{-1} в

спектрах поглощения большей части образцов присутствует малоинтенсивная широкая полоса, которая соответствует валентным колебаниям CO_3 -группировок. Возможно, она свидетельствует о малом количестве карбоната в веществе метеорита или о том, что карбонат привнесенный. Таким образом, спектры ИК-поглощения вещества метеорита в основном являются двухфазными оливин-пироксеновыми с преобладанием оливина.

Для оценки относительного содержания оливина и пироксена в метеоритном веществе можно использовать соотношение характеристических полос пироксена (1065 см^{-1}) и оливина ($\nu_3, 886 \text{ см}^{-1}$) [20]. Отношение оптической плотности в полосе



Таблица 4

Положение полос ИК-поглощения оливина и расчетное значение
фаялитового минала (Fa)

Образец	Спектральное положение полосы, см ⁻¹							Fa, %		Fa(к) ³ Fa(т)
	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	[8] ¹	[18] ²	
Б-4 тело корка	974–985	947	886	837.6	595	533	508	29(3)	27(5)	0.95(8)
	974–985	947	887	838.4	595.8	533	508	28(3)	26(5)	
Б-7 тело корка	974–985	945	886	837.5	594	532	506	31(3)	29(6)	0.88(8)
	974–985	945	886	838	596	532	508	28(3)	26(5)	
Б-8 тело корка	970	946.6	883	836	590	534	508	38(4)	37(7)	0.7(1)
	985	947	887	837.8	597	530	506	26(3)	23(4)	
3-15 тело корка	975–995	947	886	837.4	595	533	509	29(3)	27(5)	0.94(8)
	970–990	947	887	838.2	596	533	509	28(3)	26(5)	

¹ определено по положению полосы v₅ [8];

² средние значения по положению полосы v₃ и разности v₄-v₅ [18];

³ Fa(к)/Fa(т) — отношение значений фаялитового минала в корке и теле осколка метеорита.

1065 см⁻¹ к такому же показателю в полосе 886 см⁻¹ в теле и корочках (значения в скобках) образцов Б-4, Б-7, Б-8 и 3-15 составило: 0.5(0.5), 0.47(0.44), 1.4(0.36), 0.51(0.48). В корочках осколков фиксируется чаще всего относительно меньшее содержание пироксена. Однако в образце Б-8 его содержание в корочке оказалось ниже, чем в ядерной части, почти в четыре раза, что, возможно, связано с более быстрым термическим разложением пироксена при атмосферном разогреве осколков или с формированием в зоне плавления новообразованного оливина, о находках которого сообщалось ранее [4].

Положение характеристических полос поглощения в метеоритном оливине сдвинуто в сторону более низких частот по отношению к эталонному оливину состава Fo₉₂Fa₈ (рис. 2). Такой сдвиг связан с утяжелением катионного состава оливина. Известно, что при уменьшении форстеритового минала в оливине полосы ИК-поглощения линейно сдвигаются в область низких частот, что позволяет определять содержание фаялитового минала по построенным калибровочным кривым зависимости положения полос от доли фаялитового минала [8, 18]. В табл. 4 приведены результаты оценок содержания Fa минала по положению линии v₅ и разности v₄-v₅. Как видно на рис. 2, положение этих полос может быть определено весьма точно. Расчетные составы оливина по данным ИКС в обр. Б-4, Б-7, 3-15 в пределах погрешности определения неразличимы и в среднем соответствуют оливину состава Fo₇₀Fa₃₀. Оливин обр. Б-8, отличающийся большей железистостью, имеет состав Fo₆₂Fa₃₈. Интересно, что по данным ИКС оливин из зоны плавления характеризуется меньшей железистостью

в сравнении с ядерной частью осколков (табл. 4). Следует, конечно, иметь в виду, что в образцах корочек присутствует материал непроплавленной внутренней части, поэтому содержание железа в оливине из зоны плавления еще ниже.

Изучение методом ИКС микрочастиц железистого ортопироксена (Mg,Fe)₂Si₂O₆ из примитивных хондритов показало, что с уменьшением доли энстатитового минала (En) и увеличением доли ферросилитового минала (Fs) в диапазоне составов En₁₀₀Fs₀-En₇₃Fs₂₅ характеристические полосы валентных SiO₄-колеба-

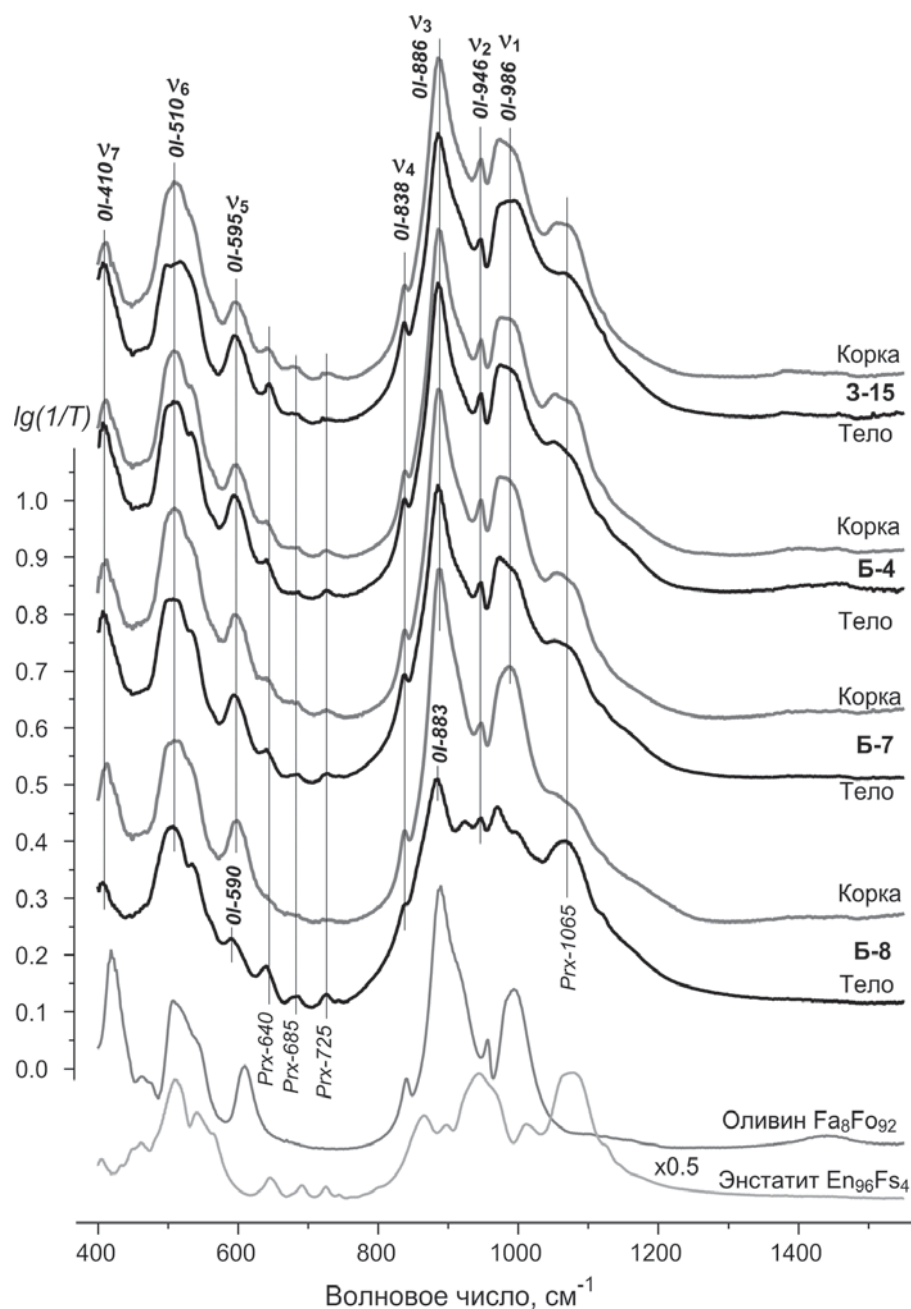


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения ядерной части (тела) и коричневой корочки осколков метеорита. Нормировано на интегральное поглощение в диапазоне 700–1500 см⁻¹. В нижней части приведены спектры поглощения оливина из трубки Удачная (Якутия) и музейного образца энстатита (бронзита)

ний линейно смещаются в сторону низких частот — от 1078 до 1064 см⁻¹ [6]. В ИК-спектрах корочки и тела осколков Б-8 и З-15 челябинского метеорита данная полоса поглощения пироксена имеет максимум при 1066—1067 см⁻¹, указывая в соответствии с данными [6] на бронзитовый (En₈₀Fs₂₀) состав минерала. В спектрах двух других проб (Б-4 и Б-7) максимум полосы пироксена сдвинут в низкочастотную область до 1050—1053 см⁻¹. Экстраполяция данных [6] на этот диапазон приводит к повышенному вкладу железа, характерному для гиперстена En₅₅Fs₄₅. Аналогичная полоса ИК-поглощения пироксена в спектрах вещества из зон плавления оказалась расщепленной на два слабо разрешенных максимума с положениями в областях 1052—1056 и 1070—1075 см⁻¹ (рис. 2). Возможно, пироксен в этих зонах в приблизительно равной пропорции представлен двумя разновидностями: низкожелезистым энстатитом En₉₅Fs₅ (1070—1075 см⁻¹) и высокожелезистой разновидностью (1052—1056 см⁻¹) с Fs около 40 %. Возможно также, что определенный по положению полосы ИК-поглощения высокожелезистый пироксен относится к кальциево-железистому ряду клинопироксенов.

Методом рамановской спектроскопии были выполнены микрозондовые определения некоторых минеральных фаз метеорита в шлифах обр. Б-8 и сколах обр. Б-4. Спектры были получены на высокоразрешающем рамановском спектрометре HR800 (Horiba Jobin Yvon) с использованием встроенного He-Ne-лазера мощностью 20 мВт и длиной волны возбуждающего излучения 632.8 нм. Для уменьшения мощности лазерного излучения применялись нейтральные фильтры. В процессе регистрации спектров была использована дифракционная решетка 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 0.3 мм, щели — 0.1 мм, диаметр пятна лазера 1.5 мкм, размер анализируемой области 5 мкм. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре.

На рис. 3 представлены рамановские спектры зерен оливина из центральной части и зон плавления осколков Б-4 и Б-8 в области 200—1100 см⁻¹. Наиболее интенсивные линии с максимумами в пределах 820 и 850 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям SiO₄-группировок, менее интенсивные линии в области 600—200 см⁻¹ —

к деформационным колебаниям SiO₄ и решеточным низкочастотным модам. В спектрах оливина из зон плавления присутствуют также уширенные полосы с максимумами при 670—690 и 480—490 см⁻¹, относящиеся к микровыделениям магнетита и хромита в зернах оливина, отдельные спектры которых были зарегистрированы соответственно в зонах плавления и в теле метеорита (рис. 3). Известно, что рамановские частоты валентных колебаний SiO₄ снижаются с увеличением содержания фаялитового минерала [1, 17]. Положения двух указанных линий в полученных нами спектрах оливина варьировали в диапазонах 849.6—853.4 и 817.5—822 см⁻¹. В соответствии с градуировочными кривыми для ряда Mg-Fe-оливина [17] наибольшая часть определений указывает на средний состав Fo₇₄Fa₂₆, реже Fo₈₃Fa₁₇, в единичных случаях выявляется высокожелезистый оливин Fo₆₀Fa₄₀. Следует отметить, что

градуировка по [17] не учитывает скачкообразного понижения рамановских частот валентных колебаний SiO₄ в оливине в области порога перекрестия (Fo₇₀Fa₃₀) [1], близкого к приведенным выше составам. С его учетом наиболее вероятный состав оливина по данным рамановской спектроскопии — Fo₆₅₋₇₅Fa₃₅₋₂₅.

Рамановские спектры пироксена в виде отдельных зерен и в составе цемента между зернами оливина представлены на рис. 4. Зерна пироксена имеют рамановский спектр, характерный для Mg-Fe-ортопироксена разновидности энстатит-бронзит [14]. Наиболее интенсивные дублетные линии в областях 1005—1025 и 650—680 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связей Si—O на несвязующих и связующих атомах кислорода. В области 500—600 см⁻¹ проявляются линии деформационных колебаний SiO₄, а при более низких частотах — валентные и деформационные коле-

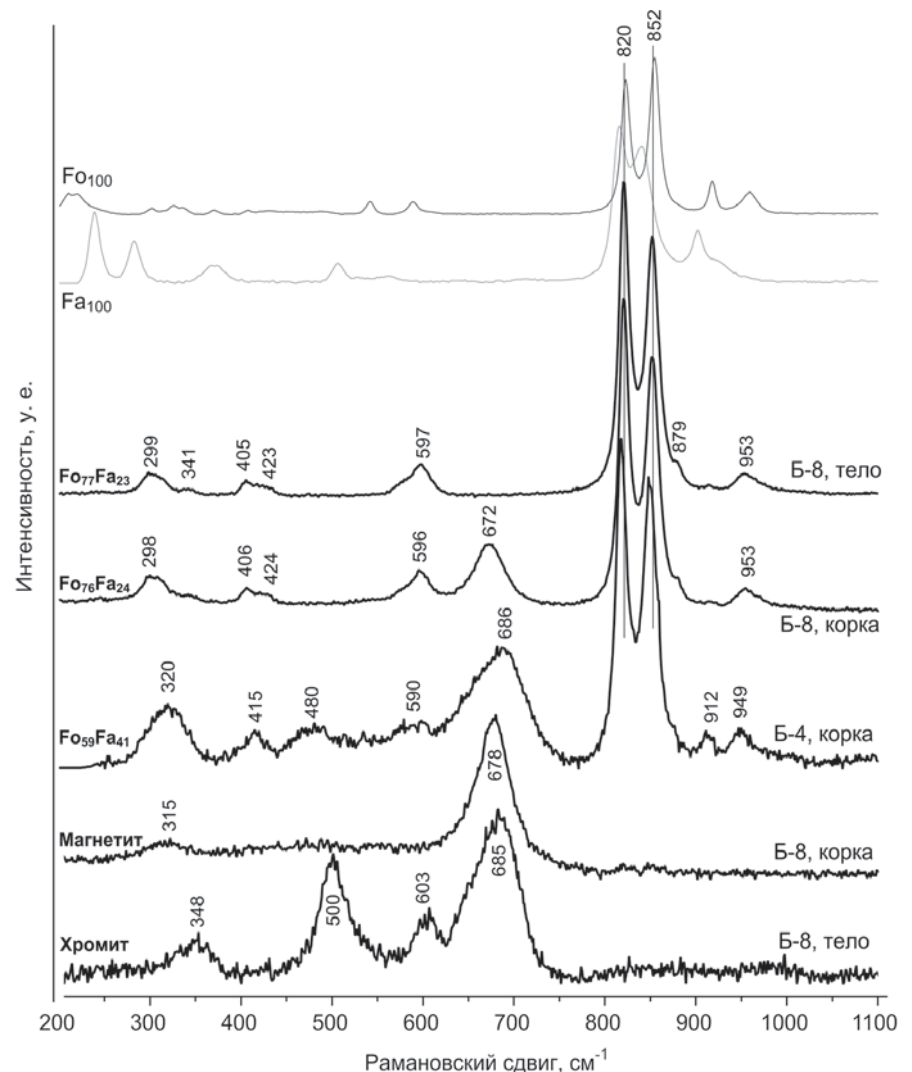


Рис. 3. Рамановские спектры зерен оливина и хромита из внутренней части (тела) осколка метеорита (обр. Б-8) и зерен оливина (обр. Б-4, Б-8) и магнетита (обр. Б-8) из зон плавления (корки). Для сравнения приведены эталонные спектры форстерита (Fo₁₀₀) и фаялита (Fs₁₀₀) из базы данных RRUFF (<http://rruff.info>)



бания М-О-связей в минерале. В спектре межзернового вещества компоненты пироксена осложнены линиями полевого шпата и оливина и более соответствуют кальциевому клинопироксену [14]. Оценка состава пироксена в тройной системе Mg–Fe–Ca производилась на основе уравнений для максимумов положения двух линий пироксена в области 660 и 330 см^{-1} [21]. Согласно расчетам клинопироксен характеризуется составом $\text{En}_{46}\text{Fs}_{34}\text{Wo}_{20}$. Для зерен ортопироксена в обр. Б-8 положение рамановских линий в областях 660 и 330 см^{-1} дает состав $\text{En}_{72}\text{Fs}_{27}\text{Wo}_1$. Близкий состав ортопироксена ($\text{En}_{78}\text{Fs}_{27}$) был получен и по методике раман-определений для Mg–Fe-ортопироксена [14].

Методом рамановской спектроскопии была выполнена диагностика плагиоклаза обр. Б-4 (рис. 5). По виду спектра этот плагиоклаз относится к олигоклазу. Небольшое отклонение положения линий от характерных для этой разности минерала объясняется примесью ортоклазового минала [11].

Мёссбауэровские спектры ^{57}Fe образцов метеорита были получены на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей от 11 до $+11$ мм/с при комнатной температуре образца. Изомерный сдвиг определялся относительно б-Fe. При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem». Были записаны спектры образца Б-7 и сборной пробы серии «3» (рис. 6, 7). Оба спектра содержат секстетный сигнал с магнитным расщеплением и по крайней мере два парамагнитных дублета. Вклад в суммарный спектр секстета в пробе серии «3» примерно вдвое выше, чем в пробе Б-7.

Магнитная фаза челябинского метеорита может быть связана с троилитом, камаситом и тэнитом: суперпозиция секстетов от всех этих фаз была зарегистрирована в мёссбауэровских спектрах различных хондритов [7, 9, 12, 22 и др.]. В спектрах изученных нами осколков (рис. 6, 7) удалось выделить только один секстет со значением сверхтонкого магнитного поля 310 кЭ, изомерным сдвигом 0.76 мм/с и квадрупольным расщеплением -0.18 мм/с (табл. 5). На принадлежность секстета к фазе троилита указывают большое значение изомерного сдвига, связанное с двухвалентным состоянием железа в этом минерале, и значение сверхтонкого параметра H . В образце Б-7 около 13%

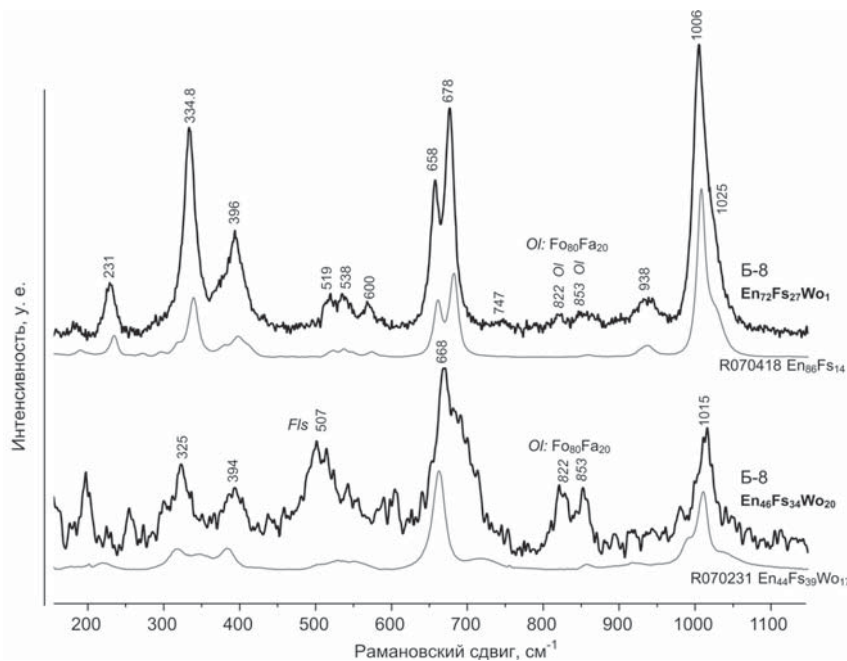


Рис. 4. Рамановские спектры зерна пироксена (верхняя часть) и клинопироксена в промежутках между зернами оливина (внизу) в осколке Б-8. Для сравнения приведены эталонные спектры энстатита-бронзита $\text{En}_{86}\text{Fs}_{14}$ и клинопироксена (авгита) $\text{En}_{44}\text{Fs}_{39}\text{Wo}_{17}$ из базы данных RRUFF (<http://rruff.info/>)

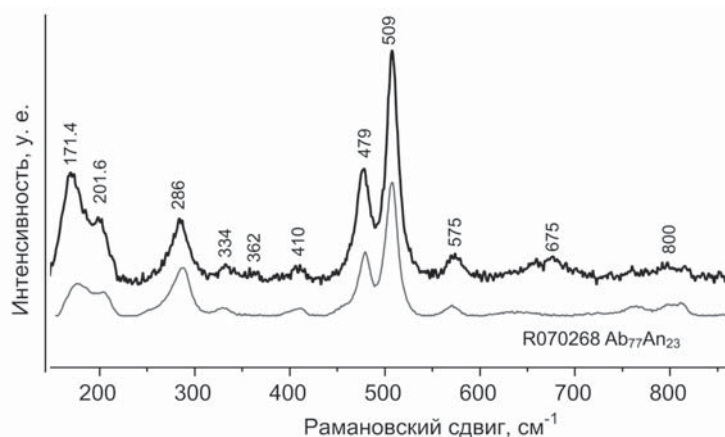


Рис. 5. Рамановский спектр плагиоклаза из обр. Б-4. Для сравнения приведен эталонный спектр олигоклаза $\text{Ab}_{77}\text{An}_{23}$ из базы данных RRUFF (<http://rruff.info/>)

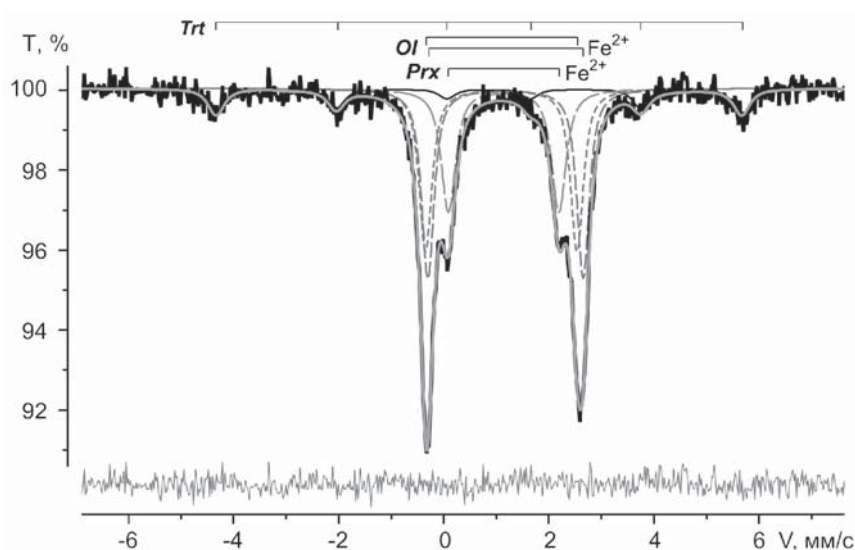


Рис. 6. Мёссбауэровский спектр обр. Б-7 и его составляющие. В нижней части — разность экспериментального спектра и суммы модельных компонентов

железа приходится на троилит, в сборной пробе серии «3» содержание троилита вдвое выше (табл. 5). Это отличие проб полностью согласуется с данными РФА по содержанию серы (табл. 1). На рис. 7 хорошо заметно, что расчетный контур секстета не совсем точно воспроизводит второй и пятый компоненты экспериментального спектра, что связано с высоким квадрупольным взаимодействием и асимметрией электрических полей на ядрах железа в троилите, недооцениваемых при расчетах в стандартном программном обеспечении спектрометра [13, 16].

Дублетная часть полученных нами спектров немного асимметрична и имеет расщепление около 3 мм/с. Для ее аппроксимации в спектре обр. Б-7 достаточно трех дублетов: двух внешних с узкими линиями и внутреннего уширенного (рис. 6). Параметры дублетов и их интерпретация даны в табл. 5. С учетом результатов рентгенофазового анализа и ИКС парамагнитные дублеты следует отнести к оливину и пироксену. Величины квадрупольного расщепления (2.9–3.0 мм/с) двух дублетов хорошо согласуются с опубликованными данными по мёсбауэровским параметрам Fe^{2+} в структурных позициях M1 и M2 решетки оливина, в том числе и оливина из хондритов [13]. Позиции M1 и M2 в метеоритном оливине заселены ионами железа в равной пропорции; соответствующие им дублеты имеют примерно одинаковую интенсивность и ширину линий. Судя по суммарной величине интегрального поглощения Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2), оливин образца Б-7 содержит более 60 % железа. Около 25 % железа приходится на дублет с меньшим квадрупольным расщеплением (2.1 мм/с), характерным для Fe-Mg-ортопироксенов, в том числе и хондритовых [13, 15]. В ортопироксене также возможны две структурные позиции M1 и M2 с квадрупольными расщеплениями 2.65–2.50 и 2.1–1.9 мм/с (снижение величины расщепления в обеих позициях происходит при смещении состава ортопироксена от энстатита к ферросилиту). Однако в диапазоне энстатит-гиперстенового состава пироксена преимущественно заселяется позиция M2 [15]. Поэтому вероятно, что в мёсбауэровском спектре обр. Б-7 (бронзит по данным ИКС) относительно малый вклад в спектр позиции M1 замаскирован более интенсивными дублетными компонентами оливина.

Определенные по мёсбауэровскому спектру (рис. 7) параметры дублетов Fe^{2+} в оливине и пироксене пробы «3» совпадают со значениями аналогичных дублетов в спектре обр. Б-7 (табл. 5). В спектре присутствует также дополнительный низкоинтенсивный дублет с малым изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением, характерным для Fe^{3+} в силикатах. Параметры этого дублета позволяют

отнести его к пироксену. Аналогичный дублет Fe^{3+} выявлен в мёсбауэровском спектре метеорита Jilin [13]. Соотношение интегральной интенсивности дублетов оливина и пироксена, а следовательно и содержания железа в пробе «3», так же как и в пробе Б-7, близко к 2.5. Мольное соотношение этих минералов с учетом структурных данных по их железистости находится в диапазоне от 4 до 2.5.

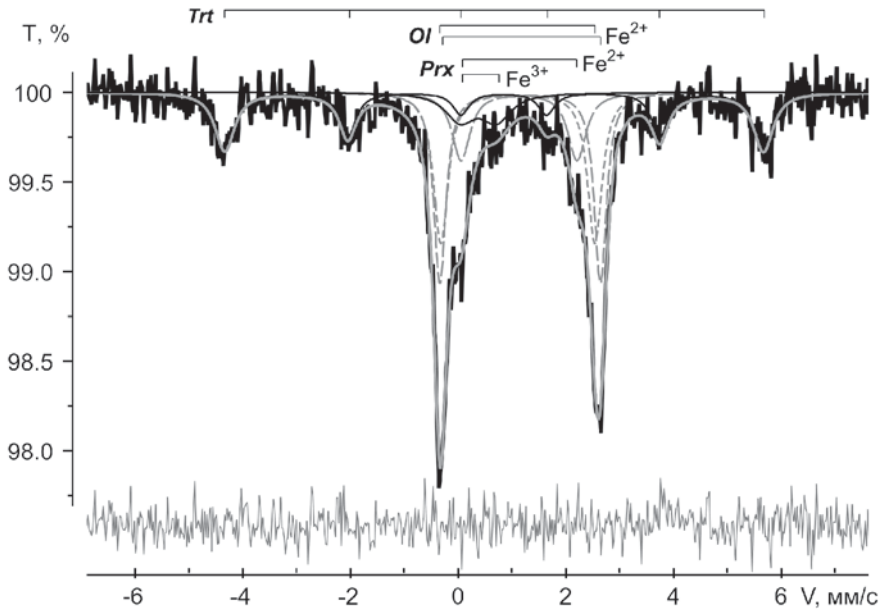


Рис. 7. Мёсбауэровский спектр сборной пробы «3» (обр. 3-3, 3-10, 3-13, 3-15) и его составляющие. В нижней части — разность экспериментального спектра и суммы модельных компонентов

Таблица 5

Мёсбауэровские параметры вещества метеорита Челябинск

Компонент	Параметр	Проба Б-7	Сборная проба серии «3»
Троилит	IS, мм/с	0.76(1)	0.76(1)
	QS, мм/с	-0.18(3)	-0.18(2)
	H, кЭ	310.6(9)	310.7(8)
	A, %	12.8(9)	26(2)
	Г, мм/с	0.37(4)	0.44(4)
Оливин Fe^{2+} (M2)	IS, мм/с	1.10(1)	1.11(2)
	QS, мм/с	2.88(2)	2.86(6)
	A, %	29.2(2)	25(3)
	Г, мм/с	0.29(2)	0.33(5)
Оливин Fe^{2+} (M1)	IS, мм/с	1.18(1)	1.15(2)
	QS, мм/с	2.96(1)	2.98(4)
	A, %	33.0(3)	26(2)
	Г, мм/с	0.28(2)	0.27(2)
Пироксен Fe^{2+}	IS, мм/с	1.140(3)	1.13(3)
	QS, мм/с	2.104(9)	2.15(5)
	A, %	25.0(6)	14(2)
	Г, мм/с	0.33(1)	0.41(8)
Fe^{3+} Пироксен?	IS, мм/с		0.4(1)
	QS, мм/с	Не обнаружено	0.7(2)
	A, %		9(1)
	Г, мм/с		0.7(2)

Примечание. IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H — сверхтонкое магнитное поле, A — относительная площадь поглощения компонентом, Г — полная ширина линии на ее полувысоте.



Заключение

Полученные методами ИК-поглощения, рамановской и мёссбауэровской спектроскопии характеристики осколков метеорита Челябинск согласуются с их валовыми химическими и рентгеноструктурными данными, а также с независимыми количественными рентгеноструктурными и микронными определениями, выполненными другими научными группами, и отражают специфику главных минеральных компонентов метеоритного вещества. Оливин в осколках метеорита довольно однородный и имеет усредненный состав $\text{Fo}_{70}\text{Fa}_{30}$, хотя присутствуют разности как с пониженным до 20, так и с повышенным до 40 % фаялитовым миналом. Вторая по значимости минеральная фаза представлена ортопироксеном — бронзитом ($\text{En}_{70-80}\text{Fs}_{30-20}$) и мелкими выделениями клинопироксена ($\text{En}_{46}\text{Fs}_{34}\text{Wo}_{20}$), образующими вместе с полевым шпатом связующий межзерновой компонент. В зонах плавления в сравнении с исходным веществом содержание силикатных форм железа уменьшается за счет новообразований оксидных форм железа. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии от 70 до 90 % железа локализовано в структуре оливина и пироксена в соотношении 2.5:1. Остальная часть железа, преимущественно сульфидная, относится к собственной железистой фазе — троилиту. Металлические формы железа составляют в метеорите небольшую долю, не выявляемую в валовых пробах вещества методом мёссбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-M-235-2063.

Литература

1. Гайслер С. В., Колесов Б. А. Раман-спектры твердых растворов оливина ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) $_2\text{SiO}_4$ и спин-колебательное взаимодействие // ЖСХ, 2007. Т. 48/ №1. С. 63–67.
2. Колисниченко С. В. Метеорит «Челябинск». Предварительные данные // Уральский геологический журнал, 2013. № 3(93). С. 80–91.
3. Результаты исследований обломков «челябинского метеорита». Презентация к докладу Е. В. Белогуб «Челябинский метеорит — портрет с места событий» // ИМин УрО РАН, <http://www.mineralogy.ru/Default.asp>
4. Тимина Т. Ю., Карманов Н. С., Шарыгин В. В., Томиленко А. А., Подгорных Н. М. Челябинский метеорит // ИГМ СО РАН, <http://www.igm.nsc.ru/Menu/NewsDetails.aspx>
5. Южноуральский болид и новый каменный метеорит Челябинск // Лаборатория метеоритики ГЕОХИ РАН, <http://www.meteorites.ru/menu/press/yuzhnouralsky2013.php>
6. Bowey J. E., Morlok A., Kohler M., Grady M. 2-16 μm spectroscopy of micron-sized enstatite (Mg, Fe) $_2\text{Si}_2\text{O}_6$ silicates from primitive chondritic meteorites // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2007. V. 376(3). P. 1367–1374.
7. Buhgat A. A., Ahmed M. A., Barakat A. A., Rumudun T. M. Mossbauer study of El-Bahrain meteorite // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000. V. 245. № 3. P. 625–628.
8. Duke D. A., Stephens J. D. Infrared investigation of the olivine group minerals // Amer. Miner., 1964. V. 49. P. 1388–1406.
9. Dunlap R. A. A Mossbauer effect investigation of the enstatite chondrite from Abee, Canada // Hyperfine Interaction, 1997. V. 110. P. 209–215.
10. Fisher G. W., Medaris L. G. Cell dimensions and X-ray determinative curve for synthetic Mg-Fe olivines // Amer. Miner., 1969. V. 54. P. 741–753.
11. Freeman J. J., Wang A., Kuebler K. E. et al. Characterization of natural feldspar by Raman spectroscopy for future planetary exploration // The Canadian Mineralogist, 2008. V. 46. P. 1477–1500.
12. Gismelseed A. M., Khang, Ibrahim A. et al. Studies on Al Kirdirate and Kapoeta meteorites // Hyperfine Interactions, 1994. V. 91. P. 551–555.
13. Grandjean F., Long J. G., Hautot D., Whithy D. L. A Mossbauer spectral study of the Jilin meteorite // Hyperfine Interaction, 1998. V. 116. P. 105–115.
14. Huang E., Chen C. H., Huang T et al. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // Amer. Miner., 2000. V. 85. P. 473–479.
15. Klima R. L., Pieters C. M., Dyar M. D. Spectroscopy of synthetic Mg-Fe pyroxenes I: Spin-allowed and spin-forbidden crystal field bands in the visible and near-infrared // Meteoritics and Planetary Science, 2007. V. 42. № 2. P. 235–253.
16. Kruse O., Erisson T. A Mossbauer Investigation of Natural Troilite from the Agpalilik Meteorite // Phys. Chem. Minerals, 1988. V. 15. P. 509–513.
17. Mouri T., Enami M. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals // J. of Mineralogical and Petrological Sciences, 2008. V. 103. P. 100–104.
18. Roges G. B., Huggins R. E. Cation Determinative Curves for Mg-Fe-Mn Olivines from Vibrational Spectra // Amer. Miner., 1972. V. 57. P. 967–985.
19. Russia Meteor Not Linked to Asteroid Flyby / NASA, http://www.nasa.gov/mission_pages/asteroids/news/asteroid20130215.html
20. Sanford S. A., Milam S. N., Nuego M. et al. The mid-infrared transmission spectra of multiple stones from the Almahata Sitta meteorite // Meteoritics and Planetary Science, 2010. P. 1–15.
21. Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A. et al. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy // Amer. Miner., 2001. V. 86. P. 790–806.
22. Zhang Yu., Stevens J. G., Li Z. Mossbauer study of the Jilin and Xinyang meteorites // Hyperfine Interaction, 1994. V. 91. P. 547–550.

Рецензент

д. г.-м. н. Е. А. Голубев